Том (А) XXIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1981 № 9

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):543.544

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ МЕТОДАМИ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Благодатских И. В., Гладкова Е. А., Дубровина Л. В., Карапетьян А. А., Павлова С. С.-А.

Методами гель-проникающей хроматографии и фракционирования путем распределения между двумя жидкими фазами исследованы молекулярно-массовые распределения четырех образцов полиарилатов на основе фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты. Гель-проникающую хроматографию проводили на приборе ХЖ-1302 на колонках со стирагелем, упакованных по предлагаемой в данной работе методике. Показано, что метод фракционирования дает меньшую величину коэффициента полидисперсности, чем метод гель-проникающей хроматографии. Для трех образцов методом гель-проникающей хроматографии получены бимодальные распределения. Сделаны предложения о возможных причинах такого молекулярно-массового распределения.

ММР является чрезвычайно важной характеристикой полимеров, отражающей механизм образования макромолекул. В конечном счете оно связывает свойства полимера с методом и условиями его получения. В последние годы все более широкое применение для анализа ММР полимеров находит метод ГПХ.

В настоящей работе была предпринята попытка сравнения результатов анализа ММР полиарилатов методом ГПХ и применявшимся ранее для этой цели методом распределения полимера между двумя жидкими фазами [1].

Гель-хроматографию проводили на приборе ХЖ-1302 на колонках длиной 120 см, диаметром 0,8 см, заполненных стирагелем фирмы «Уотерс» по разработанной нами методике. Размер частиц геля 37–75 мкм.

Методика упаковки основана на применении взвешенной суспензии подобно тому, как описано в работе [2]. Подготовка геля состояла в трехкратном отмучивании из ацетона после тридцатиминутного отстаивания, сушке на воздухе, приготовлении сбалансированной суспензии. 70 мл сухого геля заливали 400 мл смеси хлороформ – толуол (5 : 6 по объему); балансировали добавлением соответствующего растворителя; дегазировали кипячением или в вакууме водоструйного насоса. После охлаждения вновь балансировали суспензию; готовую суспензию заливали в установку (рис. 1), состоящую из предварительной цилиндрической емкости длиной 200 см и диаметром 2,5 см, соединенной с колонкой с помощью *U*-образной трубки того же диаметра, что и колонка. В установку добавляли растворитель и подавали инертный газ (гелий) из баллона. Упаковку осуществляли при продавливании суспензии через колонку снизу вверх под давлением 10–40 атм. Полный объем установки составлял 800 мл (скорость протекания растворителя 40–20 мл/мин; объем протекшего растворителя 700 мл). Смену растворителя в готовой колонке проводили, плавно меняя состав от исходной смеси до чистого хлороформа. Число теоретических тарелок на колонку определяли по раствору бензола в хлороформе (оно составляло 2500–4500).

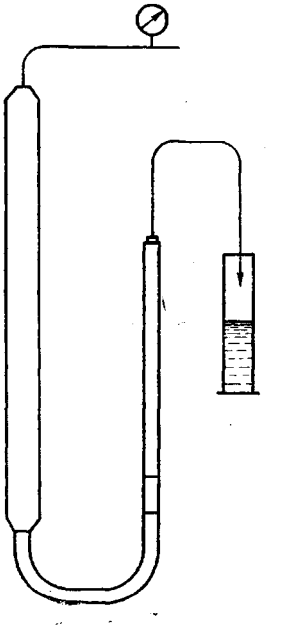

Рис. 1. Схема установки для упаковки колонок

Таблица 1

Средние молекулярные массы смесей полистирольных стандартов

Образец, №	Состав		Вычислено			ГПХ			ΔM_n	ΔM_w	Δu	$\frac{u^{теор}}{u^{хром}}$
	$\overline{M}_w$ стандарта	Вес. доля	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	u	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	u				
1	411 000 200 000 111 000	0,333 0,333 0,333	178 600	240 700	1,35	147 900	240 500	1,63	17	0,1	−21	0,83
2	36 000 20 800 10 000	0,298 0,340 0,362	17 000	23 100	1,36	14 500	23 700	1,64	15	−3	−21	0,83

Таблица 2

Условия синтеза образцов полиарилатов

Образец	Метод получения	Акцептор — катализатор	Растворитель	c, моль/литр	Время, час	Выход, %
ПА-1	Высокотемпературная поликонденсация [3]	–	α-Хлорнафталин	0,2	12	93,0
ПА-2	Акцепторно-каталитическая поликонденсация [4]	Триэтиламин	1,2-Дихлорэтан	0,2	1,5	99,7
ПА-3	То же	То же	То же	0,1	2	99,8
ПА-4	»	»	ТГФ	0,1	2	98,0

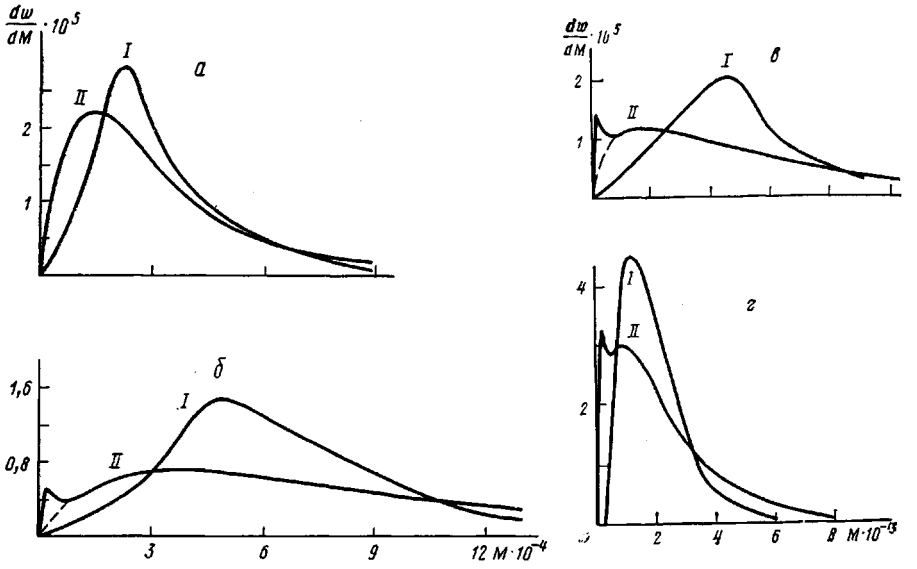

Рис. 2. ММР полиарилатов ПА-1 (*а*); ПА-2 (*б*); ПА-3 (*в*), ПА-4 (*г*); кривые I – получены по данным фракционирования, кривые II – методом ГПХ

Для работы использовали следующий набор колонок: $1{,}5\times10^5$ — 7×10^5, 5×10^3 — $1{,}5\times10^4$ и 350–700 А с общим числом теоретических тарелок 9000. Элюентом служил хлороформ, скорость подачи растворителя 0,7 мл/мин, концентрация проб 0,2–0,3 г/100 мл, объем проб 0,8 мл, температура комнатная.

Для оценки работы хроматографической системы провели серию экспериментов с образцами ПС, определили линейную калибровочную зависимость между $\lg M$ и v_e с помощью стандартов фирмы «Уотерс», составили две смеси (из трех стандартов каждую), вычислили их средние ММ по формулам

$$\overline{M}_n = 1 \Big/ \sum_i \frac{w_i}{M_{n_i}} \qquad (1)$$

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i \overline{M}_{w_i}, \qquad (2)$$

где w_i – весовая доля компонента в смеси, $\overline{M}_{n_i}, \overline{M}_{w_i}$ – его среднечисленная и средневесовая молекулярные массы. Вычислены также отклонения измеренных ММ от теоретических значений

$$\Delta\overline{M}_w = \frac{\overline{M}_w^{\text{теор}} - \overline{M}_w^{\text{хром}}}{\overline{M}_w^{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

$$\Delta\overline{M}_n = \frac{\overline{M}_n^{\text{теор}} - \overline{M}_n^{\text{хром}}}{\overline{M}_n^{\text{теор}}} \cdot 100\%; \quad u = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}; \quad \Delta u = \frac{u^{\text{теор}} - u^{\text{хром}}}{u^{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Результаты представлены в табл. 1. Видно, что погрешность за счет приборного уширения в определении полидисперсности составляет ~20%.

В работе использованы образцы полиарилатов на основе хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина, полученные различными методами. Условия синтеза представлены в табл. 2.

Полиарилаты были расфракционированы в системе тетрахлорэтан — фенол (весовое соотношение 3 : 1), осадитель — гептан из раствора с исходной концентрацией 2—3 г/100 мл; число фракций составляло 11, 22, 15 и 15. Определены $\overline{M}_w$ фракций методом светорассеяния на приборе «Fica»; построены интегральные кривые распределения методом Шульца [5] и дифференциальные кривые путем их графического дифференцирования. Полученные фракции использовали для калибровки хроматографа. Линейную калибровочную зависимость $\lg M$ от v_e определяли по 27 точкам методом наименьших квадратов. Из экспериментальных хроматограмм определяли средние ММ и дифференциальные функции распределения по ММ. Обработку данных ГПХ проводили с помощью ЭВМ.

Таблица 3

Результаты исследования ММР полиарилатов

Образец	ГПХ							Фракционирование								$\overline{M}_w$ (светорассеяние)
	$\overline{M}_n^\circ$	$\overline{M}_w^\circ$	$\overline{M}_z^\circ$	$u_1^\circ = \frac{M_w^\circ}{M_n^\circ}$	$u_2^\circ = \frac{M_z^\circ}{M_w^\circ}$	u_1^*	u_2^*	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	u_1	u_2	$\overline{M}_n'$	$\overline{M}_w'$	u_1'	
ПА-1	17 600	38 800	72 600	2,21	1,87	1,83	1,55	25 400	36 100	49 900	1,42	1,38	16 500	36 800	2,23	32 000
ПА-2	36 700	121 000	232 300	3,30	1,92	2,74	1,59	54 700	80 600	117 000	1,47	1,45	32 200	96 900	3,00	93 500
ПА-3	17 300	67 900	131 700	3,93	1,94	3,26	1,61	35 000	47 800	58 400	1,36	1,22	–	–	–	53 500
ПА-4	9100	23 500	41 600	2,58	1,77	2,14	1,47	14 200	20 000	26 800	1,40	1,34	–	–	–	20 000
ПА-2 *	52 200	121 400	–	2,28		1,89	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
ПА-3 *	27 900	67 100	–	2,40		2,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
ПА-1-1	8300	15 800	53 500	1,90	2,12	1,58	1,76	–	–	–	–	–	–	–	–	10 600
ПА-1-2	11 600	20 900	32 700	1,80	1,56	1,49	1,29	–	–	–	–	–	–	–	–	18 000
ПА-1-8	27 900	45 900	66 900	1,65	1,46	1,37	1,21	–	–	–	–	–	–	–	–	42 900
ПА-2-1	5600	13 000	23 300	2,33	1,79	1,93	1,49	–	–	–	–	–	–	–	–	14 500
ПА-2-2	13 300	36 700	98 100	2,76	2,67	2,3	2,22	–	–	–	–	–	–	–	–	32 700
ПА-2-18	64 100	98 900	149 900	1,54	1,52	1,28	1,26	–	–	–	–	–	–	–	–	91 100

Примечание. u_1^*, u_2^* — полидисперсность с учетом приборного уширения. $u^* = u^\circ \frac{u^{теор}}{u^{хром}}$, где $u^{теор}/u^{хром} = 0{,}83$ (из табл. 1). $\overline{M}_n'$, $\overline{M}_w'$, u_1' получены по результатам фракционирования по формулам (1) и (2), где $\overline{M}_{ni}$ и $\overline{M}_{wi}$ получено из ГПХ-фракций. ПА-2 *, ПА-3 * пересчитаны без низкомолекулярного пика.

На рис. 2 приведены кривые ММР полиарилатов, полученные двумя методами. В табл. 3 даны значения средних ММ, вычисленные по результатам фракционирования и из ГПХ. Метод фракционирования дает существенно более узкое распределение, чем гель-хроматография. Наибольшие различия наблюдаются в среднечисленных ММ. Для полимеров ПА-2, 3, 4 методом гель-хроматографии получены бимодальные распределения с дополнительным низкомолекулярным пиком. Расчет средних ММ ПА-2 и ПА-3 из кривой ММР, полученной гель-хроматографией без учета низкомолекулярного пика (как показано на рис. 2 пунктиром), дает величину полидисперсности, близкую к 2, т. е. ММР этих полиарилатов является суммой двух распределений: основного с полидисперсностью 2 (наиболее вероятного) и олигомера с максимумом ~2000, составляющего 2–4% от веса всего полимера.

Различия в кривых ММР, полученных разными методами, по-видимому, объясняются тем обстоятельством, что при построении ММР из данных фракционирования не учитывается полидисперсность фракций. В литературе указывалось, что ММР по данным фракционирования всегда несколько уже истинного [6–8]. Гель-хроматографический анализ фракций показал, что их полидисперсность составляет в большинстве случаев величину 1,3–1,4, что подтверждается измерениями $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ некоторых фракций абсолютными методами. Исключение составляют наиболее низкомолекулярные фракции, вид ММР которых сильно зависит от ММР исходного образца. Кривые ММР 1 и 2-й фракций образца ПА-2, а также первой фракции ПА-1 представлены на рис. 3. Средние ММ, рассчитанные по фракционированию с учетом полидисперсности фракций по формулам (1) и (2), совпадают в пределах ошибки эксперимента с полученными из хроматограмм исходных образцов (табл. 3). Итак, мы видим, что метод гель-проникающей хроматографии дает возможность получать более детальную информацию о ММР, чем методы фракционирования, основанные на растворимости полимеров. Применение для получения кривых ММР скорректированных на приборное уширение хроматограмм должно, в свою очередь, привести к определению более точных параметров ММР. Наличие бимодальности в исследованных нами полиарилатах мы не могли определить традиционными методами фракционирования. В случае унимодальных распределений, по-видимому, достаточно точную картину ММР можно получать, измеряя пару средних молекулярных масс $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ для каждой фракции и применяя статистический метод, описанный в работе [8]. Однако измерение двух средних ММ часто оказывается методически весьма сложной задачей.

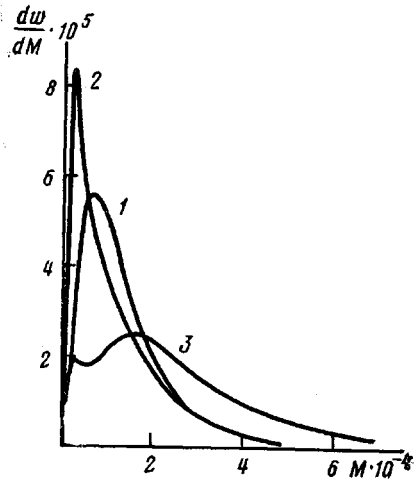

Рис. 3. ММР фракций полиарилатов ПА-1 (1), ПА-2-1 (2) и ПА-2-2 (3)

Полученные с помощью ГПХ данные о ММР полиарилатов позволяют нам сделать некоторые предположения о характере процесса поликонденсации. Для поликонденсационных полимеров равновесным является наиболее вероятное распределение или распределение Флори при условии равной и независимой реакционной способности функциональных групп [9]. Отклонения от этого распределения могут быть связаны либо с нарушением принципа независимой реакционной способности, либо с нарушением гомогенности реакционной среды, либо с наличием примесей. Следует также принимать во внимание и возможность образования циклов в процессе синтеза. Полимеры ПА-2, 3, 4, полученные в условиях, исключающих протекание обменных реакций в ходе поликонденсации [10], обнаруживают присутствие низкомолекулярного пика, который накладывается на основное распределение типа распределения Флори. Можно предположить, что за образование дополнительного пика отвечает какая-нибудь побочная реакция, в результате которой функциональные группы становятся неактивными. То, что характерный низкомолекулярный пик присутствует как в полимерах, полученных в дихлорэтане (ПА-2 и ПА-3), где не полностью растворяется исходный бисфенол, так и в полимере ПА-4, полученном в ТГФ, полностью растворяющем исходные мономеры, свидетельствуют в пользу протекания побочных реакций, а не нарушения гомогенности.

В условиях высокотемпературной поликонденсации протекание реакций межцепного обмена должно привести к равновесному распределению. Для полимера ПА-1 мы получили распределение, близкое к наиболее вероятному, однако нужно заметить, что при выделении полимера наиболее низкомолекулярная часть могла остаться в растворе (выход этого полимера несколько ниже, чем остальных).

Изложенные здесь факты требуют дальнейших исследований для выяснения деталей процесса поликонденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А.* Вискозиметрические свойства полиарилатов.– Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, стр. 2008.
2. *Peaker F. W., Tweadale C. R.* Gel Permeation Chromatography: Gel Preparation and Packing Technique.— Nature, 1967, v. 216, № 5110, p. 75.
3. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н.* О гетероцепных полиэфирах. XXXIII. Полиарилаты на основе фенолфталеина.– Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 3, стр. 339.
4. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнёв В. А.* Исследование влияния природы растворителя на низкотемпературную поликонденсацию.– Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, стр. 1329.
5. *Schulz G. V., Dinglinger A.* Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VI. Die Verteilung der Moleculargewichte in Polymerisaten von Polystyrol.— Z. phys. Chem. B, 1939, B. 43, N 1, S. 47.
6. *Beall G.* Determination of Distribution on Molecular Size in a Sample of Cellulose.— J. Polymer. Sci., 1949, v. 4, N 4, p. 483.
7. *Guzman G. M.* Molecular Weight Distribution of a low Conversion Polystyrene Sample.— J. Polymer Sci., 1956, v. 19, N 93, p. 519.
8. *Booth C., Beason L. R.* The Statistical Analysis of Polymer Fractionation Data. Part I.— Polymer Sci., 1960, v. 42, N 139, p. 81. The Statistical Analysis of Polymer Fractionation Data. Part II.— J. Polymer Sci., 1960, v. 42, N 139, p. 93.
9. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, Ithaca, 1953, p. 75.
10. *Дубровина Л. В., Павлова С. А., Васнёв В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В.* Молекулярно-весовое распределение и свойства растворов полиарилата Ф-2, полученного методом низкотемпературной поликонденсации.– Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, стр. 1308.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 16.IV.1980

STUDY OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYARYLATES BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY AND FRACTIONATION METHODS

Blagodatskikh I. V., Gladkova Ye. A., Dubrovina L. V., Karapet'yan A. A., Pavlova S.-S. A.

Summary

MMD of four samples of polyarylates on the basis of phenolphthaleine and terephthaloyl chloride have been studied by GPC and fractionation by means of distribution between two liquid phases. GPC analysis was accomplished with CHZH-1302 apparatus with columns with styrogel packed according to proposed technique. It is shown that the fractionation gives the smaller value of polymolecularity coefficient, than GPC method gives. For three samples the bimodal distributions were obtained by GPC method. The possible reasons of such MMD are discussed.

УДК 536.7:541(64+183)

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ СОРБАТА НА ВЕЛИЧИНУ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ ГИББСА ПОЛИМЕРОВ, РАССЧИТАННУЮ ИЗ ДАННЫХ СТАТИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ

Блинов В. С., Тагер А. А.

Рассмотрено влияние природы растворителя, применяемого в качестве сорбата, на величину энергии смешения Гиббса полимеров Δg_x, рассчитанную из данных статической сорбции, на примере совместимой пары полимеров нитратцеллюлоза – ПВА и несовместимой ПС – ПВА. Показано, что разброс значений Δg_x при использовании различных сорбатов обусловлен случайными погрешностями опыта и расчетов. Влияние природы сорбата на Δg_x, если оно и имеется, находится в пределах этих погрешностей.

В последние годы для оценки термодинамической совместимости полимеров начали рассчитывать энергию Гиббса их смешения или параметр взаимодействия χ_{23}'. Эти расчеты проводят на основании экспериментальных данных по